

钛酸钾晶须及硫酸钙晶须改性环氧树脂

胡晓兰^{1,2} 梁国正¹

(1. 西北工业大学化学工程系, 710072) (2. 厦门大学材料科学与工程系, 361005)

摘要 应用硅烷及钛酸酯等偶联剂对钛酸钾晶须及硫酸钙晶须进行表面处理,考察晶须对环氧树脂力学性能、工艺性等的影响。研究表明,钛酸钾晶须经硅烷偶联剂处理后,能很好地改善复合材料的性能,硅烷的表面处理效果较钛酸酯的好。钛酸钾晶须添加到环氧树脂中后,材料的弯曲强度随晶须含量增大逐渐增大,在晶须含量为8%时达到最大值,之后性能稍有下降;材料的弯曲模量随晶须添加量的增加逐渐增大,冲击强度稍有降低。体系中添加硫酸钙晶须后,材料的性能也得到一定程度的提高。硫酸钙晶须对环氧树脂工艺性的影响较钛酸钾晶须小。SEM表明,晶须经合适的偶联剂表面改性后,与树脂基体的界面粘接得到有效改善。

关键词 钛酸钾晶须,硫酸钙晶须,复合材料,表面改性

Properties of Potassium Titanate Whiskers and Calcium Sulphate Whiskers Modified Epoxy Resin

Hu Xiaolan^{1,2} Liang Guozheng¹

(1. Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, 710072)

(2. Department of Material Science and Engineering, Xiamen University, 361005)

ABSTRACT Properties of potassium titanate whiskers and calcium sulphate whiskers modified epoxy resin were investigated. Surface treatment of whiskers by several coupling agents such as silane and titanate were used to improve the interface properties between whiskers and resin. And the effects of these whiskers on the mechanical properties and processabilities of epoxy resin were studied too. The results show that silane coupling agents have better surface treatment effects than titanate coupling agent and untreated whiskers. Addition of 8% silane treated potassium titanate whiskers in epoxy resin, the flexural strength and the flexural modulus of the composite increase obviously. The impact strengths of the composites decrease slightly. SEM shows interfacial properties between whiskers modified by silane coupling agent and resin are improved.

KEYWORDS potassium titanate whisker, calcium sulphate whisker, composites, surface modification

1 前言

随着新材料的不断发展,晶须作为一种新型改性材料逐渐受到重视。钛酸钾晶须是已开发的近百种晶须中投入工业化生产的少数几种晶须之一,在制造成本上取得重大突破,扭转了价格上的劣势,应用研究得到长足发展。钛酸钾晶须添加到热塑性树脂中,与基体相容性很好,易与聚合物复合,可以有效地改善材料的力学性能、耐热性、摩擦磨损性能等^[1-4]。硫酸钙晶须虽然相对高品质晶须性能较差,但其价格相当低廉,降低材料成本的同时,对材料性能还具有良好的改性作用。

目前,钛酸钾晶须及硫酸钙晶须的研究主要针对热塑性树脂基体的较多,对热固性树脂基体的研究则很少。本文选择具有良好综合性能的环氧树脂基体,研究了钛酸钾晶须和硫酸钙晶须对基体的改性机理及改性作用,为拓宽钛酸钾晶须及硫酸钙晶

须在热固性树脂中的应用开发做基础性研究。

2 实验部分

2.1 主要原材料

环氧树脂(E51):工业品,岳阳树脂厂;
2-乙基-4-甲基咪唑:工业品,进口;
硅烷(KH-550):工业品;
钛酸酯(NDZ201):工业品,南京曙光化工总厂;
钛酸钾晶须(TKw):工业品,沈阳金建短纤维复合材料有限公司;
硫酸钙晶须(CSw):工业品,沈阳祥跃新材料有限责任公司。

2.2 实验方法

2.2.1 晶须的表面处理

将硅烷等偶联剂溶解在溶剂中,把已烘干处理好的晶须倒入偶联剂溶液中,用高速均质搅拌机搅

拌均匀后将溶剂烘干,保存在干燥密闭容器中备用。

2.2.2 浇铸体的制备

在烧杯中将按规定量称量好的环氧树脂和咪唑搅拌均匀后,加入一定量的晶须,再搅拌均匀后在 660mmHg、50 ~ 60 条件下抽排气泡 30min,将胶液浇入已清理干净并涂有脱模剂的玻璃模具中,然后将模具在 500mmHg、50 条件下抽排气泡 10min,按固化工艺 80 /2h 120 /4h 进行固化,将得到的浇铸体板按所需试样尺寸进行加工,将试样烘干处理后进行性能测试。

2.3 性能测试

冲击性能按 GB/ T2571 - 1995 进行;弯曲性能按 GB/ T2570 - 1995 进行;树脂粘度用 NDI - 79 型旋转式粘度计测定。

2.4 扫描电镜(SEM)分析

用 HITACHI S - 570 型扫描电子显微镜对复合材料的微观形貌进行表征,观察晶须经不同的偶联剂处理后与树脂基体的界面粘接状况。材料断面经喷金处理,扫描加速电压 20kV。

3 结果与讨论

3.1 晶须对体系工艺性的影响

环氧树脂是一类应用极为广泛的热固性树脂基体,它具有突出的工艺性、与增强材料粘接性好、优良的力学性能和耐热性等综合性能,已经在民用、航空、航天等许多领域得到广泛应用。

适合的粘度是热固性树脂顺利加工成型的保证,在树脂体系中添加改性剂一般会使体系的粘度发生变化。图 1 是 E51/咪唑体系中添加钛酸钾晶须和硫酸钙晶须后体系粘度的变化情况(温度为 25)。从图 1 可知,添加晶须后胶液的粘度随晶须含量的增加而增大。

对于 E51/咪唑体系,添加未进行表面处理的钛酸钾晶须和硫酸钙晶须后,随晶须含量的增大,体系的粘度较经处理的晶须填充体系要增加得快。这是由于晶须经过 KH - 550 表面处理后,改善了表面性质,与树脂的亲合性增加,从而使体系粘度增加较小。从图 1 中还可以看出,在相同条件下,硫酸钙晶须对体系粘度的影响较钛酸钾晶须小,体系的粘度相对较小。

3.2 偶联剂对材料力学性能的影响

界面是影响复合材料性能的重要因素之一,为了获得良好的晶须/聚合物界面粘结,一般需要用偶联剂对晶须进行表面处理,以加强晶须和聚合物基体之间的连接作用。表 1 是使用不同偶联剂进行表面处理后的钛酸钾晶须及硫酸钙晶须对材料性能的影响。对于钛酸钾晶须改性 E51 体系,硅烷 KH -

550 对晶须的表面改性效果较好,其中又以 KH - 550 用量为 2.0 % 为佳。钛酸酯 NDZ201 和 NDZ311 对这一体系的表面改性效果稍差。对于硫酸钙晶须改性 E51 体系,KH - 550 也具有良好的改性效果。

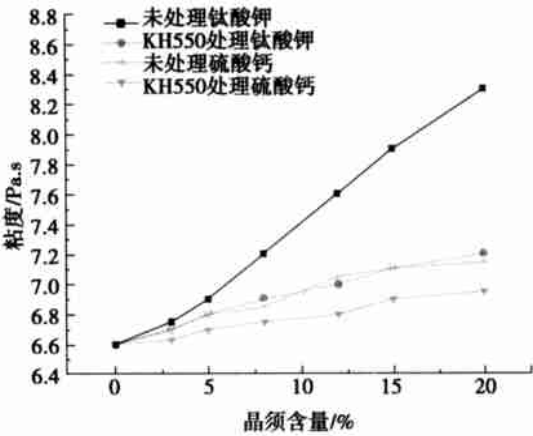


图 1 晶须对体系粘度的影响

表 1 偶联剂对晶须/环氧树脂力学性能的影响

体系	偶联剂	用量	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (kJ/m ²)
钛酸钾晶须改性 E51 体系 (晶须用量均为 5 %)	E51/咪唑		74.6	8.8
	未处理		84.9	8.0
	硅烷 KH - 550	1.0 %	98.3	7.3
		2.0 %	100.9	7.8
		3.0 %	95.1	7.5
	钛酸酯 NDZ201	1.0 %	82.3	7.1
		2.0 %	90.3	6.7
		3.0 %	86.2	7.0
	NDZ311	1.0 %	82.7	7.2
		2.0 %	88.9	7.1
硫酸钙晶须改性 E51 体系 (晶须用量均为 5 %)	未处理		83.5	7.3
	硅烷 KH - 550	1.0 %	85.2	7.1
		2.0 %	86.6	7.4
		3.0 %	84.8	7.3

3.3 晶须添加量对材料力学性能的影响

晶须的添加量也是影响复合材料性能的重要因素。其影响程度见图 2。从图 2(a)中可见,经 KH - 550 处理的钛酸钾晶须,对 E51 体系的弯曲强度有很大的改性作用;当晶须含量达到 8 % 时,材料的弯曲强度提高了 44.5 %;之后随晶须含量的提高,材料的性能稍有下降,这是因为晶须添加量较大时,胶液的粘度增加,对晶须的浸润性变差,晶须在体系中的均匀分散变得较困难,且容易产生气泡等缺陷,影响了材料的性能。从图 2(b)来看,体系中加入晶须后,材料的冲击强度发生了一定程度的下降。从图 2 还可见,钛酸钾晶须对 E51/咪唑体系的改性效果较硫酸钙晶须好,这主要是晶须本身的性质所致。

钛酸钾晶须及硫酸钙晶须对 E51/咪唑体系弯曲

模量的影响见图 3。这两种晶须均使材料的弯曲模量得到提高,并且随着晶须含量的增加,材料的弯曲模量逐渐增大。其中钛酸钾晶须的改性效果更为明显。

3.4 SEM 分析

图 4 是上述二种晶须改性 E51 复合材料弯曲断口的微观形貌 SEM 照片。从图 4b 中可见,未经处理的钛酸钾晶须改性体系的断口光滑,还可见晶须拔出后留下的孔洞,这表明晶须与树脂的界面粘接太弱,复合材料在应力作用下发生界面脱粘所致。

经 NDZ201 处理的钛酸钾晶须改性体系的断口形貌(图 4c)也较光滑。图 4b 和图 4c 均属于较典型的脆性断裂特征。从图 4d 中可见经 KH-550 处理的钛酸钾晶须改性体系微观断口形貌明显较树脂基体(图 4a)的复杂,由微裂纹产生的比表面积也相对大的多,说明材料破坏时吸收的能量相对较多。这些都能增加微裂纹能量的耗散,从而使材料宏观力学性能提高。

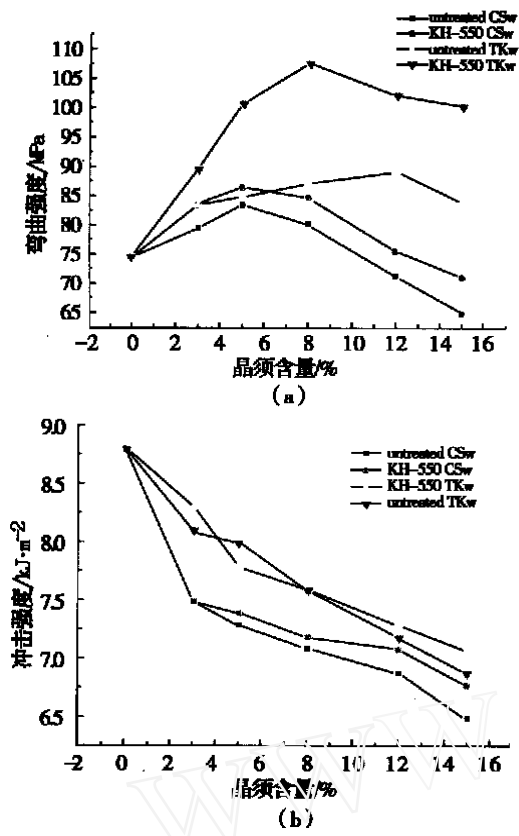


图 2 钛酸钾晶须和硫酸钙晶须含量对 E51 基复合材料力学性能的影响

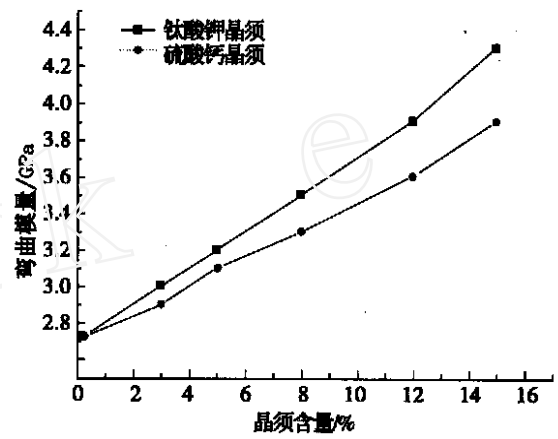


图 3 晶须对材料弯曲模量的影响

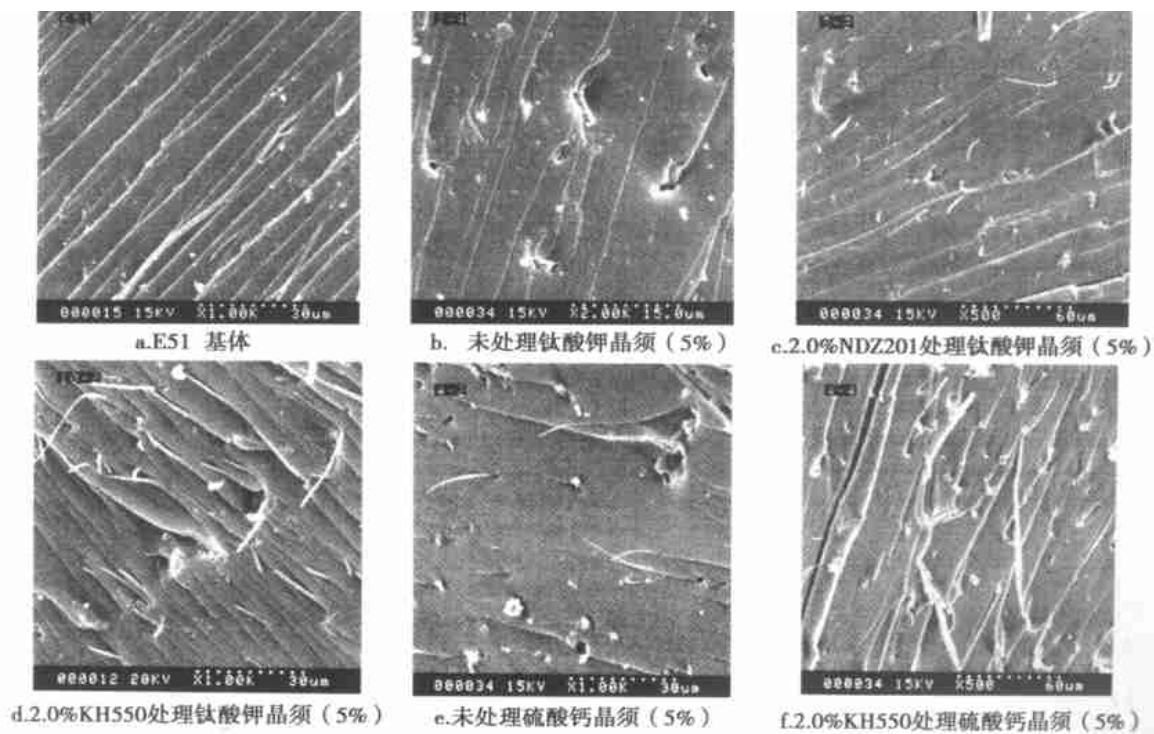


图 4 TKw/ E51 及 CSw/ E51 微观形貌结构图(SEM) 照片

图 4e 和图 4f 是硫酸钙晶须改性 E51 体系的弯曲断口微观形貌 SEM 照片,从图 4e 可见未处理硫酸钙晶须改性体系的断口光滑,属于典型的脆性断裂特征。经 KH - 550 处理后的硫酸钙晶须改性体系的断口(图 4f)则显示相对较复杂的形貌,说明 KH - 550 对改善硫酸钙晶须的表面性质具有一定的作用。

4 结 论

1) 不同的表面处理方法对钛酸钾晶须改性

E51/ 咪唑体系的性能产生较大影响,其中硅烷 KH - 550 表现出较好的表面改性效果;SEM 分析也证明了这一点;

2) 钛酸钾晶须对 E51/ 咪唑体系的弯曲强度及弯曲模量具有良好的改性作用,晶须含量为 8 % 时,材料的弯曲强度较树脂基体提高了 44.5 %。

参 考 文 献

1 Tjong S C,Meng Y Z.J Appl Polym Sci. ,1999,72(4) :501 - 508
2 Tjong S C,Meng Y Z. Polymer. 1998,39(22) :5461 - 5466
3 Tjong S C,Meng Y Z.J Appl Polym Sci. 1998,70(3) :431 - 439
4 Tsunmine Kunio , Suzuki Atsushi .JP99 - 217504

简 讯

中国载人飞船首发成功
哈玻院与中国航天事业共腾飞

2003 年 10 月 15 日,全世界华人为之骄傲、自豪的日子,中国首次载人航天飞行圆满成功,中国人圆了飞天梦。这是中华民族在攀登世界科技高峰征程上完成的一个伟大壮举,是我国航天发展史上一座新的里程碑,全世界为之瞩目。作为神舟号飞船的研制单位之一的哈尔滨玻璃钢研究院更是群情振奋,我院研制的 3 件主承力结构关键件均已随神舟 5 号飞船胜利升空。

1995 年 6 月,哈尔滨玻璃钢研究院受航天科技集团八院委托,开始研制神舟号飞船推进舱承力截锥、气瓶安装支架和轨道舱安装支板大型结构件。推进舱承力截锥是目前国内航天主型号上使用的尺寸最大、开口最大的碳纤维复合材料主承力结构件,也是国内外首次在载人飞船上使用的大开孔碳纤维复合材料制品。由于制品技术性能要求高,工期紧迫,哈玻院技术人员充分发挥勇攀科学高峰和开拓创新的精神,团结一致,群策群力,经过 180 天日夜奋战,战胜重重技术难关,采用热熔预浸料铺放、对模加压成型工艺,终于按时研制出首件产品。截至目前研制成功的模样件 1 套和初样件 7 套经静态承载试验、模态分析、振动试验、噪声试验、热真空高低温循环试验和地面热试车试验等地面试验,技术性能全部满足设计要求。正样件随神舟 1~5 号飞船 5 次胜利升空,正样第 7 套将随神舟 6 号飞船遨游太空。

哈玻院人愿紧跟人类探索宇宙活动的前沿,充分发挥哈玻院在复合材料/ 玻璃钢领域的技术优势,为不断开创我国航天事业的新境界,实现中华民族的伟大复兴,作出新的更大贡献。

(迟倩萍)